Optische Aktivierung von Haftstellen in Anthrazeneinkristallen

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Basel

von

MARTIN SCHADT
aus Buckten (BL)

1967

Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG
1968

Optische Aktivierung von Haftstellen in Anthrazeneinkristallen

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Basel

von

MARTIN SCHADT
aus Buckten (BL)

Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG
1968

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. E. BALDINGER und Dr. P. HUBER.

Basel, den 7. November 1967

Prof. Dr. H. HUBER
Dekan

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Separatabdruck aus Helvetica Physica Acta, Band 41, Heft 8, 1968

Optische Aktivierung von Haftstellen in Anthrazeneinkristallen

Abstract. The photoelectric behaviour of the space charge limited hole current in Anthracene single crystals is examined as a function of wavelength. It is shown that the wavelength dependence of the current – below the triplet absorption – is correlated to the optical activation of traps.

From the two rises observed in the current at 1.5 μ and 1.1 μ we conclude that there are two types of traps with different energies, energy distributions and cross sections.

In order to explain the measurements, the trap-model proposed by Mark and Helfrich (J. Appl. Phys. *33*, 205, 1962) is modified insofar as an energy distribution for the deep lying traps is assumed. This distribution is determined from the measurements.

1. Problemstellung

Theorien über das Verhalten von raumladungsbegrenzten Strömen (Space-Charge-Limited Currents) in Isolatorkristallen, die Traps (Haftstellen) enthalten, sind zuerst von Rose [1], Lampert [2] und Stöckmann [3] publiziert worden. Allen solchen Kristallen gemeinsam ist ihre breite verbotene Zone, die in den bis dahin untersuchten organischen Molekülkristallen (Anthrazen, Tetrazen, Pyren usw.) von der Grössenordnung 4 eV ist [4]. Bei den uns hier speziell interessierenden Anthrazenkristallen beträgt die Breite dieser Zone nach neuesten Messungen von Sano [5] und Helfrich [6] mindestens 3,7 eV.

Das elektrische und optische Verhalten von Anthrazeneinkristallen wird wesentlich durch die Natur und die Dichte der Traps in der verbotenen Zone bestimmt. Da sowohl chemische Verunreinigungen als auch Kristalldefekte Traps bilden können, müssen die für die Messungen verwendeten Kristalle möglichst versetzungsfrei und chemisch rein sein. Das von uns verwendete Anthrazen wurde 30mal zonengereinigt. Als Mass für die Konzentration der chemischen Verunreinigungen dienten Messungen der Lebensdauer τ der Triplettexzitonen [7, 8], die von Adolph am NRC in Ottawa durchgeführt wurden. Diese Messungen ergaben $\tau = 17$ ms. Bei den besten Kristallen ist $\tau \simeq 22$ ms [9].

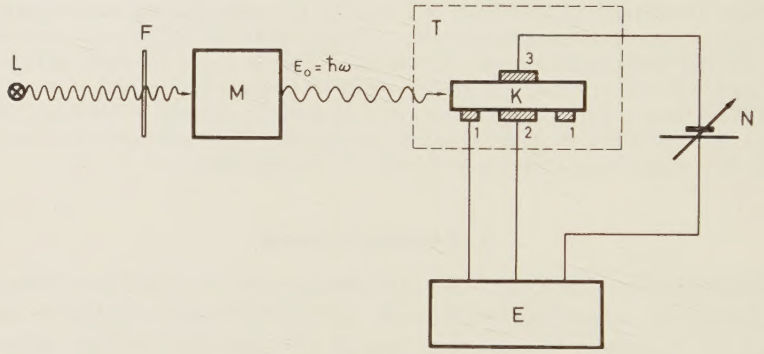
Der in Anthrazenkristallen fliessende Strom ist raumladungsbegrenzt. Die Raumladung befindet sich teilweise in Traps und kann durch Bestrahlen der Kristalle mit Licht beeinflusst werden. In dieser Arbeit wird gezeigt, wie, im Falle eines Löcherstromes, aus der Wellenlängenabhängigkeit des Stromzuwachses Aufschluss über die energetische Verteilung der Traps erhalten werden kann. Um den Einfluss abschätzen zu können, den chemische Verunreinigungen auf die Bildung von Traps haben, wurden u. a. auch mit Tetrazen dotierte Anthrazenkristalle untersucht. Alle Messungen sind an ca. 1 mm dicken Einkristallen durchgeführt worden.

2. Messungen

2.1 *Messapparatur*

In Figur 1 ist die Apparatur dargestellt, die sowohl für die Messungen des Stromes im nahen IR als auch für die Dunkelstrommessungen verwendet wird.

Im Strahlengang einer 150-Watt-WJ-Lampe L befindet sich ein doppeltes Wratten-Filter F (Nr. 87B), das kurzwelliges Streulicht von der Kristallprobe K fernhält. M ist ein Monochromator mit einem NaCl-Prisma, dessen Auflösungsvermögen, gemessen bei $\lambda = 10000$ Å und einer Spaltbreite von 1,5 mm, 50 Å beträgt. Der Kristall K ist im Thermostaten T so montiert, dass ihn das monochromatische Licht parallel zur *ab*-Ebene und somit senkrecht zum angelegten elektrischen Feld durchstrahlt.



Figur 1

Messanordnung. L = Lichtquelle, F = Filter, M = Monochromator, T = Thermostat, K = Kristallprobe, E = Elektrometer, N = Netzgerät.

Die Temperatur im Thermostaten, dessen Temperaturkonstanz 0,1 °C/h beträgt, wird über einen Brückenverstärker mit einem Kupfer-Isotan Thermoelement kontrolliert. Als Spannungsquelle N dient ein Hochspannungsnetzgerät (Fluke, Typ 408B; 0–6 kV, Stabilisierungsfaktor 10^4). Die Intensität des Lichtes am Ausgang des Monochromators wird mit einem YSI Radiometer (Modell 65) und einem Thermistorbolometer (Messbereich 0,25–3,3 μ) gemessen.

Oberhalb 0,8 μ wird die auf den Kristall fallende Lichtintensität durch Variation der Spaltbreite des Monochromators konstant gehalten. Unterhalb 0,8 μ wird die Spaltbreite nicht verändert, die Lichtintensität ist hier eine Funktion der Wellenlänge.

Die feste, löcherinjizierende Elektrode 3 (Fig. 1) aus $Ce_2(SO_4)_3$ ist auf eine *ab*-Ebene des Kristalles aufgeschmolzen [10, 11]. Als Messelektrode dient die nicht injizierende Leitsilberelektrode 2. Um den Einfluss von Oberflächenströmen zu unterdrücken, wird die Messelektrode mit einem Schutzring 1 aus Leitsilber umgeben.

Der Strom wird mit einem Vibrationselektrometer E (E.I.L. Typ 33, Empfindlichkeitsgrenze 10^{-15} A) gemessen. Das Elektrometer liefert eine Schutzring-Spannung, die der Spannung an der Messelektrode mit einem Fehler von 5% nachgeführt wird.

Um alle Traps zu entleeren werden vor jeder Messung die Kristallproben K während 10 min mit einer UV-Lampe bestrahlt. Versuche haben ergeben, dass nach

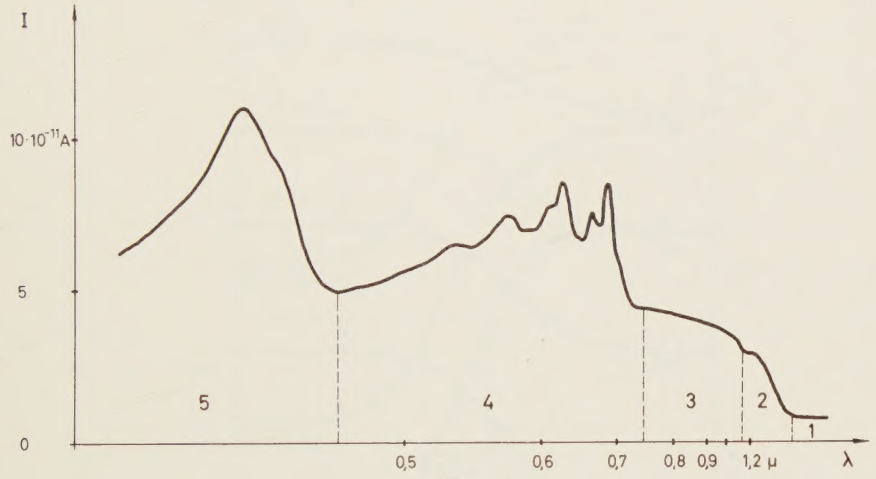
dieser Zeit die Anfangsbedingungen beim Anlegen der Probenspannung immer dieselben sind.

Nach dem Einschalten der Spannung, d.h. vor Beginn der Messungen, wird immer so lange gewartet ($\sim$ 10 h), bis der zeitliche Stromabfall bei unbeleuchtetem Kristall (Kap. 3.1.) für die Dauer des Experimentes ($\sim$ 1 h) vernachlässigt werden kann.

2.2 *Messung der Wellenlängenabhängigkeit des Stromes*

Figur 2 zeigt den raumladungsbegrenzten Strom eines Anthrazeneinkristalles als Funktion der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes. Die Probe befindet sich auf Zimmertemperatur. Damit sich nach jeder Wellenlängenänderung ein neuer stationärer Zustand im Kristall einstellen kann, wird oberhalb 0,8 μ die Wellenlänge nur langsam verändert. Der Stromverlauf ist unabhängig von der Richtung in der die Wellenlänge variiert wird.

Folgende fünf Wellenlängenbereiche sind in Figur 2 deutlich unterscheidbar: Bereich 1) $1{,}50\,\mu < \lambda$, Bereich 2) $1{,}15\,\mu < \lambda < 1{,}50\,\mu$, Bereich 3) $0{,}70\,\mu < \lambda < 1{,}15\,\mu$, Bereich 4) $0{,}55\,\mu < \lambda < 0{,}70\,\mu$, Bereich 5) $\lambda < 0{,}55\,\mu$. Die Bereiche 1, 2 und 3 liegen unterhalb der Absorptionsgrenze von Anthrazenkristallen.



Figur 2

Wellenlängenabhängigkeit des Sromes von Anthrazenkristallen gemessen bei $T = 32\,°C$, $U = 600\,V$. In den Bereichen 1, 2 und 3 ist die Lichtintensität $L = 0{,}2\ mW/cm^2$ = Konstant. In den Bereichen 4 und 5 hängt L von der Wellenlänge ab.

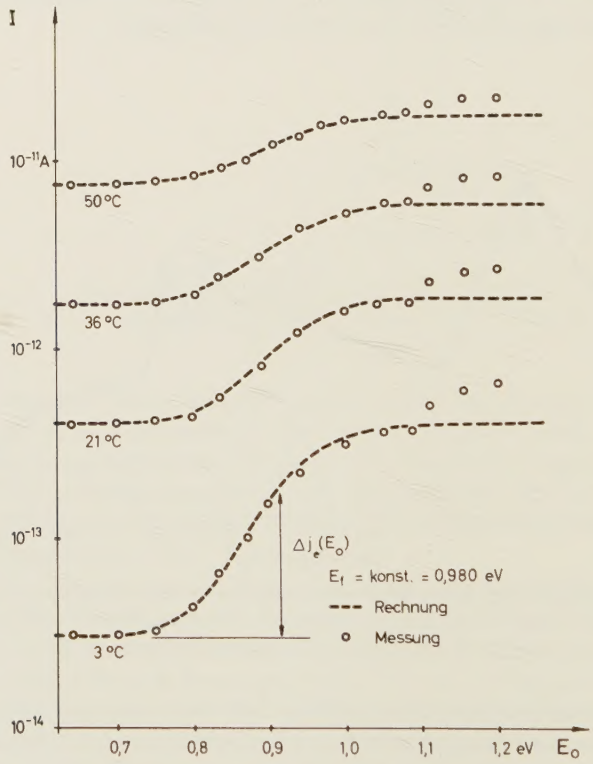
Der Vergleich des in Figur 2 dargestellten Stromverlaufes mit Absorptionsspektren deutet darauf hin, dass die gemessenen Stromanstiege in den Bereichen 4 und 5, auf die Anregung von Triplett- bzw. Singlettexzitonen zurückzuführen sind [10, 12–14]. Die durch Lichtabsorption erzeugten Exzitonen wandern im Kristall [15], bis sie entweder strahlungslos oder durch Emission von Licht zerfallen, wobei Löcher ins Valenzband aktiviert werden können [16].

Damit die unterhalb der Absorptionsgrenze beobachtete Wellenlängenabhängigkeit des raumladungsbegrenzten Stromes eindeutig auf die optische Aktivierung der

Traps in diesem Energiebereich zurückgeführt werden kann, darf kein kurzwelliges Streulicht auf den Kristall auftreffen. Ferner muss die Abhängigkeit des Stromes von der Lichtintensität berücksichtigt werden. Diese beiden Bedingungen wurden bei ähnlichen Messungen anderer Autoren [10, 17] zu wenig beachtet.

2.3 *Optische Aktivierung der Traps*

Es soll hier die Abhängigkeit des Stromes von der Energie E_0 des eingestrahlten Lichtes in den Wellenlängenbereichen 1, 2 und 3 näher untersucht werden. In Figur 3 sind die bei konstanter Spannung $U = 700$ V gemessenen Ströme dargestellt (Kristalldicke $d = 1$ mm). Die Messungen wurden bei verschiedenen Probentemperaturen T, jedoch bei konstanter Quasifermienergie E_f durchgeführt (Kap. 3.1.). Wir haben E_f vor jeder Messung aus der Aktivierungsenergie [18] des Dunkelstromes bestimmt. Der ausser von T, E_f und U auch von der Energie E_0 abhängige Strom wird im folgenden Aktivierungsstrom $\Delta j(E_0)$ genannt. Der Aktivierungsstrom im Bereich 2 wird mit $\Delta j_e(E_0)$, jener im Bereich 3 mit $\Delta j_i(E_0)$, bezeichnet.



Figur 3

Energieabhängigkeit des Stromes für verschiedene Temperaturen in den Bereichen 1 und 2. $E_f = 0{,}98$ eV, $L = 0{,}2$ mW/cm², $T_c = 680$ °K, $U = 700$ V, $d = 1$ mm, $F = 10$ mm².

Unterhalb der Energie $E_0 \simeq 0{,}8$ eV (Bereich 1) beobachten wir keinen Stromanstieg (Fig. 3). Die hier gemessenen Ströme entsprechen den Dunkelströmen j_D.

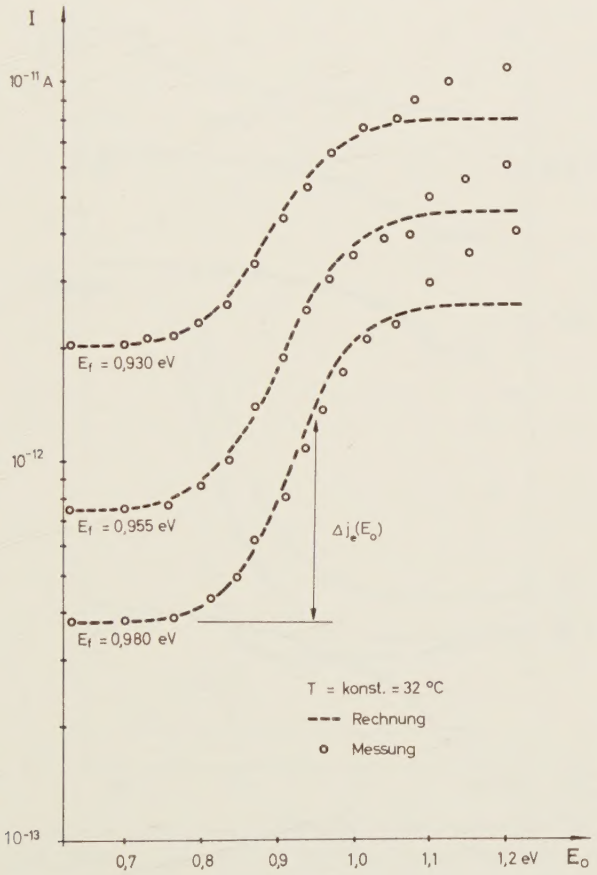
Bei 0,8 eV beginnt der Stromanstieg $\Delta j_e(E_0)$ (Bereich 2), der bei der Energie $E_1 = 1{,}05$ eV einen Grenzwert Δj_1 erreicht. Der gesamte Strom lässt sich für $E_0 \leqslant E_1$ bei konstanter Spannung, Temperatur und Quasifermienergie E_f beschreiben durch

$$j(E_0) = j_D + \Delta j_e(E_0) . \tag{1}$$

Oberhalb E_1 beginnt die zweite Stufe des Stromanstieges (Bereich 3), die später behandelt wird. E_1 wird sich als die niedrigste Energie erweisen bei der noch tiefe Traps vorkommen (Kap. 3.3.).

Die in Figur 4 dargestellten Messungen (Bereich 1 und 2) wurden alle bei konstanter Temperatur $T = 32\,°C$ und konstanter Spannung $U = 700$ V, jedoch bei verschiedenen Quasifermienergien E_f durchgeführt.

Infolge des zeitlichen Abfallens des Dunkelstromes j_D wächst die Quasifermienergie E_f an (Kap. 3.1.). Die Messungen in Figur 4 wurden zu verschiedenen Zeiten nach dem Anlegen der Probenspannung durchgeführt. Wie Figur 4 zeigt, wird Δj_1 mit wachsender Quasifermienergie kleiner.



Figur 4

Energieabhängigkeit des Stromes für verschiedene Quasifermienergien E_f in den Bereichen 1 und 2. $L = 0{,}2$ mW/cm², $U = 700$ V, $T_c = 680\,°K$, $T = 32\,°C$, $d = 1$ mm, $F = 10$ mm².

Die Spannungsabhängigkeit des Aktivierungsstromes $\Delta j_t(E_0)$ im Bereich 3 ($E_0 > E_1$) ist in Figur 5 für drei verschiedene Probenspannungen dargestellt. Die Kontaktflächen F und die Kristalldicke d der Probe betrugen $F = 9\ \text{mm}^2$, $d = 0{,}8\ \text{mm}$. Die Probentemperaturen $T = 45\,°\text{C}$, die Quasifermienergie $E_f = 0{,}99$ eV und die Lichtintensität $L = 0{,}2\ \text{mW/cm}^2$ wurden während den Messungen konstant gehalten.

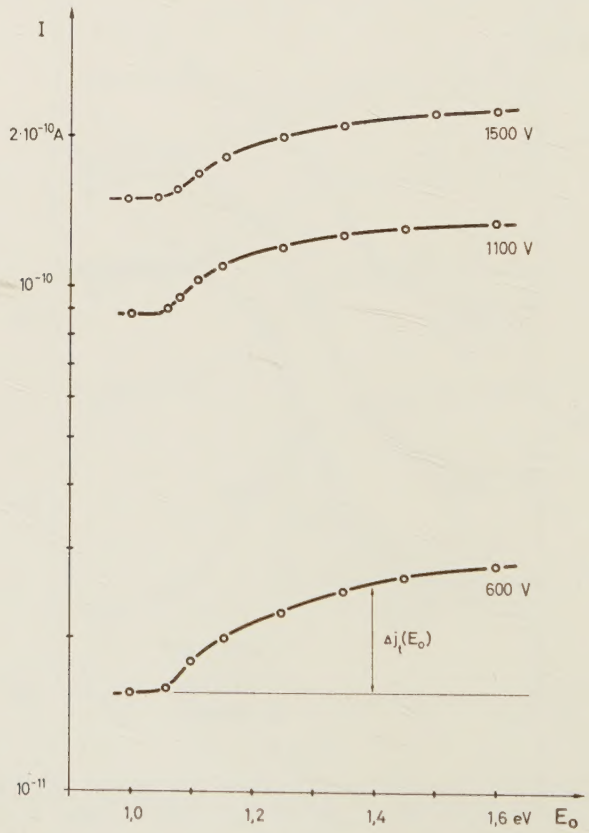
Der Strom im Bereich 3 (Fig. 5) lässt sich bei konstanter Spannung und Temperatur durch die Summe folgender Ströme beschreiben.

$$j(E_0) = j_D + \Delta j_1 + \Delta j_t(E_0)\,. \tag{2}$$

Der Dunkelstrom j_D und der Aktivierungsstrom Δj_1 sind in diesem Bereich unabhängig von der Lichtenergie E_0.

2.4 *Zeitlicher Stromabfall im Wellenlängenbereich 3*

Wird die Energie $E_0 > E_1 = 1{,}05$ eV (Bereich 3 in Fig. 2) des Lichtes zur Zeit Null plötzlich auf den Wert $E_0 = E_1$ reduziert, so beobachtet man einen zeitlichen Strom-



Figur 5

Für drei verschiedene Spannungen gemessene Energieabhängigkeit des Stromes im Bereich 3. $L = 0{,}2\ \text{mW/cm}^2$, $E_f = 0{,}99$ eV, $T = 45\,°\text{C}$, $d = 0{,}8$ mm, $F = 9\ \text{mm}^2$.

abfall $j(t)$, der nach ca. 40 min exponentiell mit der Zeitkonstanten $\tau(E_0)$ gegen den Grenzwert Δj_1 strebt

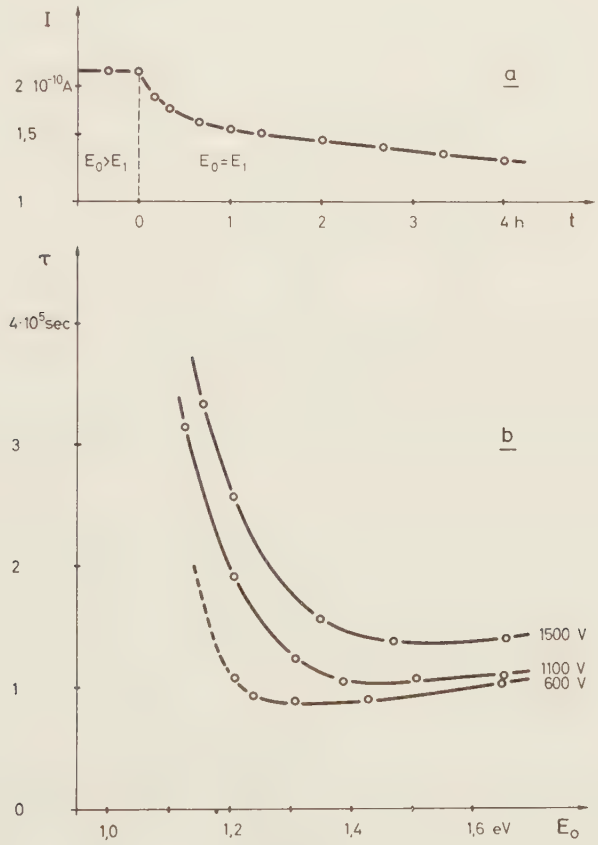
$$j(t) \propto \exp(-t/\tau(E_0)) \,. \tag{3}$$

Die Abklingzeit τ ist eine Funktion der Energie E_0.

In der halblogarithmischen Darstellung von Figur 6a ist ein typischer zeitlicher Stromverlauf dargestellt, wie er nach einer Energieänderung $E_0 \to E_1$ beobachtet wird. Ebenso wie der Aktivierungsstrom im Bereich 3 (Kap. 2.3.) hängt auch τ von der Reinheit der verwendeten Anthrazenkristalle ab.

Figur 6b zeigt die an einem 30mal zonengereinigten Anthrazenkristall für drei verschiedene Probenspannungen gemessenen Werte für $\tau(E_0)$. Mit kleiner werdender Energiedifferenz $E_0 - E_1$ wächst $\tau(E_0)$ an. Oberhalb 1,3 eV ist $\tau(E_0) \simeq$ konstant.

Die Reproduzierbarkeit sämtlicher Messungen liegt innerhalb 10%, sie wurde je nach Experiment an zwei bis sechs Anthrazenkristallen gleicher Reinheit bestätigt.



Figur 6

(a) Zeitlicher Stromverlauf, nachdem zur Zeit Null die auf den Anthrazenkristall fallende Lichtenergie E_0 auf den Wert $E_1 = 1{,}05$ eV reduziert wird. (b) Für drei verschiedene Spannungen gemessene Energieabhängigkeit der Zeitkonstanten τ. $L = 0{,}2$ mW/cm², $T = 45$ °C, $d = 0{,}8$ mm, $F = 9$ mm².

3. Die energetische Verteilung der Traps

3.1 *Bisherige Modellvorstellung*

Der grösste Teil der Raumladung Q, die den Löcherstrom begrenzt, befindet sich in Traps in der verbotenen Zone. Mark und Helfrich [19, 20] haben 1962 als erste raumladungsbegrenzte Löcherströme in Anthrazeneinkristallen untersucht und den gemessenen Strom-Spannungskennlinien ein Trap-Modell zugrunde gelegt. Sie zeigten, dass das Verhalten des Stromes mit zwei verschiedenen Trap-Sorten, nämlich mit Hilfe von Traps, deren Dichte mit wachsendem Abstand vom Valenzband exponentiell abnimmt (exponentielle Traps) und mit tiefen Traps erklärt werden kann.

Die exponentiellen Traps liegen nach der Modellvorstellung nahe beim Valenzband. Ihre energetische Dichteverteilung wird durch folgenden Ausdruck angenähert:

$$H(E) = (H_0/k\,T_c)\exp(-E/k\,T_c)\,. \tag{4}$$

An der Valenzbandkante ($E = 0$) ist die Trap-Dichte $H_0/k\,T_c$.

Im stromdurchflossenen Kristall befinden sich die Löcher in den exponentiellen Traps mit den freien Löchern des Valenzbandes in einem stationären Zustand, der durch eine Fermiverteilung mit der Quasifermienergie E_f beschrieben werden kann. Die Einstellzeit dieses stationären Zustandes ist kurz gegenüber der entsprechenden Einstellzeit zwischen den freien Löchern und den Löchern in den tiefen Traps.

Nach Mark und Helfrich [19] lässt sich das Strom-Spannungsverhalten eines Anthrazenkristalles mit exponentiellen Traps beschreiben durch

$$j \propto U^{(l+1)} \tag{5}$$

($l = T_c/T$, T = Kristalltemperatur).

Die tiefen Traps wurden bis jetzt durch ein diskretes Niveau (Valenzbandabstand $> 0{,}8$ eV) beschrieben. Ihr Einfangsquerschnitt für freie Löcher ist nach der Modellvorstellung viel kleiner als jener der exponentiellen Traps [12]. Von den tiefen Traps nimmt man an, dass sie durch den Einfang von Löchern aus dem Valenzband den über sehr lange Zeiten (300 h) beobachteten Dunkelstromabfall [12, 19] verursachen.

Die Strom-Spannungskennlinien von Anthrazenkristallen weisen bei einer bestimmten Spannung U_{TFL} einen starken Stromanstieg auf. Erreicht die Probenspannung den Wert U_{TFL}, so ist die Raumladung im Kristall gross genug, um alle tiefen Traps mit Löchern füllen zu können. Diese Spannung wird deshalb Traps-Filled-Limit genannt. Für $U > U_{TFL}$ nimmt die freie Löcherkonzentration und damit auch der Strom stark zu.

3.2 *Erweiterung des Trap-Modells*

Mit den exponentiellen Traps allein kann der Verlauf des Aktivierungsstromes in den Bereichen 2 und 3 (Fig. 2) nicht erklärt werden. Es ist auch nicht möglich, die im Bereich 3 gemessene Energieabhängigkeit des Stromes auf die optische Aktivierung von tiefen Traps mit einem einzigen Energieniveau zurückzuführen. Das von Mark und Helfrich [19, 20] auf Grund von Dunkelstrommessungen vorgeschlagene Modell mit zwei Trap-Sorten soll deshalb durch die Annahme erweitert werden, dass neben den exponentiellen auch die tiefen Traps eine energetische Verteilung besitzen. Auf Grund

des so modifizierten Modells ist es möglich, den Stromanstieg im Bereich 2 auf die optische Aktivierung von exponentiellen Traps und jenen im Bereich 3 auf die optische Aktivierung von tiefen Traps zurückzuführen.

Qualitativ lässt sich damit das Stromverhalten in den Bereichen 1 und 2 folgendermassen beschreiben: Beim Bestrahlen der Proben setzt der Stromanstieg am langwelligen Ende des Bereiches 2 dann ein, wenn die Energie des eingestrahlten Lichtes etwa der Quasifermienergie E_f entspricht [21]. Nimmt man für die Fermiverteilung eine Sprungfunktion an, so können mit Licht der Energie $E_0 < E_f$ keine Löcher ins Valenzband aktiviert werden, d.h. der im Kristall fliessende Strom stimmt für $E_0 < E_f$ mit dem Dunkelstrom überein (Bereich 1). Am kurzwelligen Ende des Bereiches 2 (bei 1,05 eV) kann eine weitere Erhöhung der Lichtenergie keinen nennenswerten Stromanstieg mehr bewirken, denn die mit der Energie exponentiell abnehmende Trap-Dichte (4) wird dort so klein, dass der Löcherzuwachs im Valenzband aus diesen Traps vernachlässigt werden kann. Das hat zur Folge, dass der Aktivierungsstrom $\Delta j_e(E_0)$ gegen den Grenzwert Δj_1 in Gleichung (2) strebt.

3.3 *Rechnung*

Für die Rechnung werden folgende Bezeichnungen verwendet:

$\bar{p}$	Dichte der Löcher in den exponentiellen Traps im bestrahlten Kristall;
$\bar{p}_0$	Dichte der Löcher in den exponentiellen Traps im unbestrahlten Kristall;
p_t	Dichte der Löcher in den tiefen Traps im bestrahlten Kristall;
p_{t0}	Dichte der Löcher in den tiefen Traps im unbestrahlten Kristall;
$N_t(E)$	Dichte der tiefen Traps pro Energieintervall dE;
s_e	Einfangsquerschnitt der exponentiellen Traps für Photonen;
s_t	Einfangsquerschnitt der tiefen Traps für Photonen;
σ_e	Einfangsquerschnitt der exponentiellen Traps für Löcher;
σ_t	Einfangsquerschnitt der tiefen Traps für Löcher;
Δp_e	Dichte der optisch aus den exponentiellen Traps ins Valenzband aktivierten Löcher;
Δp_t	Dichte der optisch aus den tiefen Traps ins Valenzband aktivierten Löcher;
Δp	$\Delta p_e + \Delta p_t$.

In Figur 7 sind die bei optischer Aktivierung möglichen Übergänge schematisch dargestellt. Jeder Übergang ist durch die entsprechende Übergangswahrscheinlichkeit τ^{-1} der Löcher charakterisiert. Folgende Voraussetzungen liegen zugrunde:

Vor. 1. Oberhalb $\lambda = 0{,}8\ \mu$ ist $dsp \ll 1$. Bezeichnen wir mit L_0 die auf den Kristall der Dicke d einfallende Lichtintensität und mit L die Intensität an der Stelle d, so gilt $L = L_0 \cdot \exp(-dsp)$. Vor. 1 bedeutet, dass der Intensitätsabfall längs der Dicke des Kristalles, infolge des sehr kleinen Absorptionskoeffizienten sp, vernachlässigt werden darf. Diese Voraussetzung ist gut erfüllt.

Vor. 2. Der stationäre Zustand zwischen den Löchern in den exponentiellen Traps und den freien Löchern, stellt sich viel rascher ein, als der stationäre Zustand zwischen diesen und den Löchern in den tiefen Traps (Kap. 3.1, Kap. 3.4).

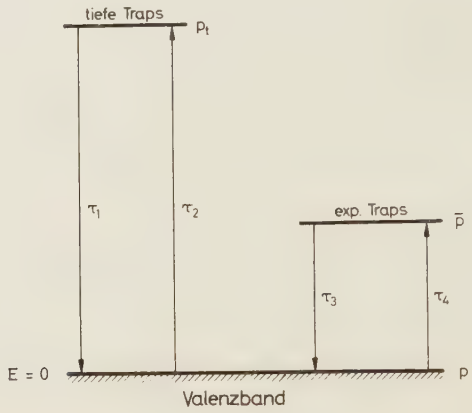
Vor. 3. Für $U \geqslant U_{TFL}$ (TFL siehe Kap. 3.1) sind alle tiefen Traps mit Löchern gefüllt. Dies gilt auch bei bestrahltem Kristall, solange $E_0 \leqslant E_1 = 1{,}05$ eV ist. Letzteres wird bestätigt durch die Übereinstimmung des berechneten mit dem gemessenen Verlauf des Aktivierungsstromes $\Delta j_e(E_0)$ im Bereich 2 (Fig. 4, Kap. 3.4).

Vor. 4. Die Einfangsquerschnitte σ_e, σ_t, s_e und s_t seien in den Wellenlängenbereichen 1, 2 und 3 (Fig. 2) energieunabhängig.

Die totale zeitliche Änderung $\Delta\dot{p}$ der ins Valenzband aktivierten Löcherkonzentration lässt sich beschreiben durch

$$\Delta\dot{p} = \tau_1^{-1}\, p_t - \tau_2^{-1}\, \Delta p + \tau_3^{-1}\, \bar{p} - \tau_4^{-1}\, \Delta p\,. \tag{6}$$

In dieser Gleichung, die der schematischen Darstellung von Figur 7 entspricht, wird die thermische Aktivierung der Traps vernachlässigt. Die Temperatur der Proben ist während den Messungen konstant.



Figur 7

Schematische Darstellung der möglichen Übergänge bei der optischen Aktivierung von Löchern aus Traps.

Zur Deutung des Aktivierungsstromes $\Delta j_e(E_0)$ in den *Bereichen 1 und 2* betrachten wir Lichtenergien unterhalb $E_1 = 1{,}05$ eV durch die nur exponentielle Traps aktiviert werden können: $\tau_1^{-1} = 0$, $\Delta p_t = 0$. Da nach Voraussetzung 2, $\tau_2^{-1} \ll \tau_4^{-1}$ ist, reduziert sich Gleichung (6) mit $\bar{p} = \bar{p}_0 - \Delta p_e$ und $\Delta p = \Delta p_e$ auf

$$\Delta\dot{p}_e = \tau_3^{-1}\, (\bar{p}_0 - \Delta p_e) - \tau_4^{-1}\, \Delta p_e\,. \tag{7}$$

Aus (7) erhält man im stationären Zustand ($\Delta\dot{p}_e = 0$) für die Dichte der aus exponentiellen Traps optisch aktivierten Löcher

$$\Delta p_e = \frac{\tau_4}{\tau_3 + \tau_4}\, \bar{p}_0\,. \tag{8}$$

Unter der Annahme einer homogenen Feldverteilung im Kristall [20] erhalten wir, bei Berücksichtigung von Gleichung (8), für den Aktivierungsstrom Δj_e im Bereich 2

$$\Delta j_e = \vartheta\, \Delta p_e = \vartheta\, \frac{\tau_4}{\tau_3 + \tau_4}\, \bar{p}_0\,, \tag{9}$$

$\vartheta = e_0 \mu F\, U/d$.

Die maximale Konzentration der Löcher in den exponentiellen Traps die durch Licht der Energie E_0 aktiviert werden können, ist gegeben durch

$$\overline{p}_0(E_0) = \int_0^{E_0} H(E)\, f(E)\, dE\,. \tag{10}$$

In (10) bedeuten $H(E)$ die Dichteverteilung (4) und $f(E)$ die Fermiverteilung für Löcher.

Mit dem bei der Kurve für $E_f = 0{,}93$ eV gemessenen Wert $\Delta j_1 = 6 \cdot 10^{-12}$ A (Fig. 4) und der bei den meisten Anthrazenkristallen gut erfüllten Beziehung $T_c = 2\,T$, können die Grössen Δp_e und $\overline{p}_0$ in Gleichung (9) für $E_0 = E_1$ abgeschätzt werden. Aus $\mu = 1$ cm²/V sec [22] und den Abmessungen der Probe erhält man bei $U = 700$ V: $\vartheta = 1{,}1 \cdot 10^{-16}$ A cm³ und $\Delta p_e = 5{,}5 \cdot 10^4$ cm^{-3}. Ersetzen wir die Fermiverteilung $f(E)$ in Gleichung (10) durch eine Sprungfunktion, die bei der Quasifermienergie $E_f = 0{,}93$ eV den Wert 1 annimmt, so folgt mit $H_0 = 3 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} (H_0 wurde aus Strom-Spannungsmessungen [10] bestimmt)

$$\overline{p}_0 = \frac{H_0}{k\,T_c} \int_{E_f}^{E_1} \exp(-E/k\,T_c)\, dE \cong \frac{H_0}{k\,T_c} \int_{E_f}^{\infty} \exp(-E/k\,T_c)\, dE = H_0 \exp(-E_f/k\,T_c)\,. \tag{11}$$

Damit ergibt sich für $\overline{p}_0$ der Wert $\overline{p}_0 = 2{,}4 \cdot 10^9$ cm^{-3}. Durch Einsetzen der berechneten Werte für ϑ, Δp_e und $\overline{p}_0$ in Gleichung (9) folgt für kleine Lichtintensitäten

$$\frac{\Delta p_e}{\overline{p}_0} = \frac{\tau_4}{\tau_3 + \tau_4} = 2{,}3 \cdot 10^{-5}\,. \tag{12}$$

und somit $\tau_4 \ll \tau_3$.

Nimmt man an, dass beim Einfang der Löcher aus dem Valenzband *alle* freien exponentiellen Traps wirksam sind, so gilt $\tau_4^{-1} = v\,\sigma_e\,(H_0 - \overline{p})$. Da $\overline{p} < \overline{p}_0 \simeq 10^9$ cm^{-3}, $H_0 \sim 10^{16}$ cm^{-3} wird $\overline{p}_0 \ll H_0$ und es gilt $\tau_4^{-1} = v\,\sigma_e\,(H_0 - \overline{p}_0) \simeq v\,\sigma_e\,H_0$. τ_4^{-1} hängt also nicht von der Energie E_0 ab. Weil auch $\tau_3^{-1} = I\,s_e$ energieunabhängig ist, gilt die Beziehung $\tau_4 \ll \tau_3$ im ganzen Energiebereich der exponentiellen Traps (I = Photonenfluss/cm² sec).

Durch Einsetzen der Funktionen $H(E)$ und $f(E)$ in Gleichung (10) folgt mit Gleichung (9) und $\tau_4 \ll \tau_3$

$$\Delta j_e(E_0) = \varkappa_1 \int_0^{E_0} \frac{\exp(-E/k\,T_c)\, dE}{1 + 1/2\,\exp(E_f - E)/k\,T}\,, \tag{13}$$

$\varkappa_1 = \vartheta\,H_0\,\tau_4/k\,T_c\,\tau_3$.

Für den Spezialfall $T_c = 2\,T$ lässt sich die Lösung des Integrals in Gleichung (13) in geschlossener Form darstellen. Mit den Substitutionen $\varrho = 1/k\,T_c$, und $b = \exp(2\,E_f\,\varrho)$ erhalten wir aus (13)

$$\Delta j_e(E_0) = 2\,\varkappa_1 \int_0^{E_0} \frac{dE}{2\exp(\varrho\,E) + b\exp(-\varrho\,E)}\,. \tag{14}$$

Die Lösung des Integrals in (14) lautet

$$\frac{1}{\varrho\sqrt{2\,b}}\ \operatorname{arctg}\left(\sqrt{\frac{2}{b}}\exp(\varrho\,E)\right)\Big|_0^{E_0}, \qquad b>0\,.$$

Der Wert des Integrals an der unteren Grenze ist wegen $E_f \simeq 1$ eV vernachlässigbar klein, zusammen mit Gleichung (14) folgt daher

$$\Delta j_e(E_0) = \varkappa_2 \exp(-E_f/k\,T_c)\ \operatorname{arctg}\left(\sqrt{2}\exp(E_0 - E_f)/k\,T_c\right), \tag{15}$$

$$\varkappa_2 = \sqrt{2}\,\vartheta\,H_0\,\tau_4/\tau_3\,.$$

Gleichung (15) gibt für die konstante Temperatur $T = T_c/2$ den Verlauf des Aktivierungsstromes richtig wieder: Für $E_0 \ll E_f$ ist $\Delta j_e(E_0) = 0$ (Bereich 1 in Fig. 2). Im Bereich 2 ($E_0 \simeq E_f$) wird der Verlauf des Stromes $\Delta j_e(E_0)$ durch die Funktion arctg in (15) bestimmt. Für Energien $E_0 \gg E_f$ = konstant wird $\Delta j_e(E_0) = \pi/2 \cdot \varkappa_2$ ($\exp(-E_f/k\,T_c)$) ebenfalls konstant; d. h. der Grenzwert des Aktivierungsstromes Δj_1 in Gleichung (2) hängt nur von der Quasifermienergie E_f ab. In Kapitel 3.4. wird auf Grund numerischer Berechnungen des Integrals in Gleichung (13) gezeigt, dass der Stromverlauf $\Delta j_e(E_0)$ in bezug auf die Parameter E_f und T_c sehr empfindlich ist.

Bei Bestrahlung der Proben mit Licht der Energie $E_0 > E_1 = 1{,}05$ eV (*Bereich 3*) werden ausser exponentiellen auch tiefe Traps aktiviert.

Im Bereich 3 ist $\Delta p = \Delta p_e + \Delta p_t$; ferner ist nach Voraussetzung 2 $\tau_2^{-1} \ll \tau_4^{-1}$. Nimmt man an, dass Δp_e bzw. Δj_1 im Bereich 3 unverändert bleiben, so gilt $\tau_3^{-1}\,\bar{p} = \tau_4^{-1}\,\Delta p_e$ in Gleichung (6). Mit $p_t = p_{t0} - \Delta p_t$ folgt daher im stationären Zustand aus (6)

$$\Delta p_t = \frac{\tau_4}{\tau_1+\tau_4}\,p_{t0}\,. \tag{16}$$

Oberhalb der Traps-Filled-Limit sind die tiefen Traps vollständig mit Löchern besetzt. Ihre Dichte bis zur Energie E_0 ist gegeben durch

$$p_{t0} = \int_0^{E_0} N_t(E)\,dE\,, \qquad U \geqslant U_{TFL}\,. \tag{17}$$

Setzen wir Gleichung (17) in (16) ein, so folgt analog zu Gleichung (9) für den Anteil des Stromes der von den tiefen Traps herrührt

$$\Delta j_t = \frac{\vartheta\,\tau_4}{\tau_1+\tau_4}\int_0^{E_0} N_t(E)\,dE\,. \tag{18}$$

Anders dargestellt lautet Gleichung (18)

$$\int_0^{E_0} N_t(E)\,dE = \alpha\,\frac{\Delta j_t(E_0)}{U}\,, \qquad U \geqslant U_{TFL} \tag{19}$$

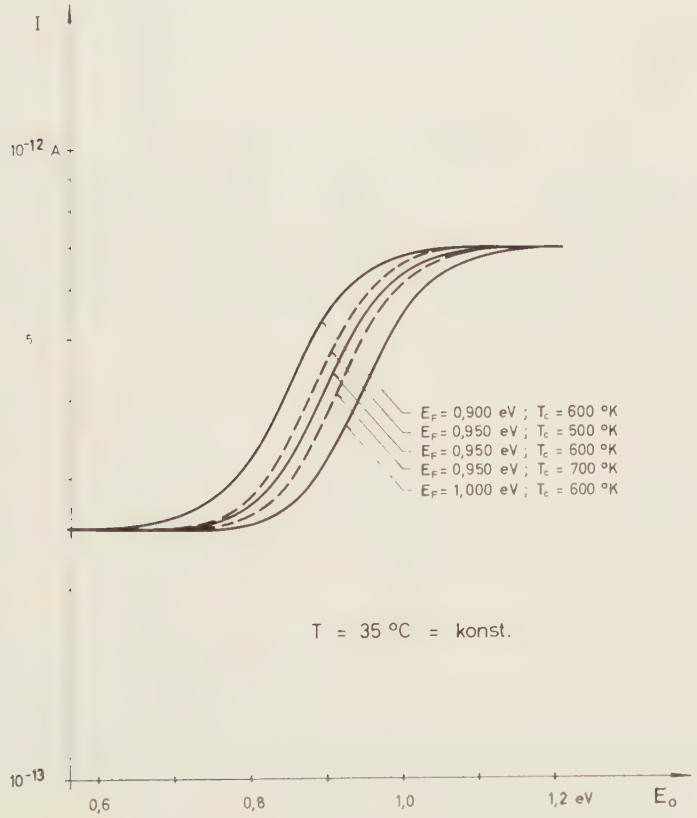
$\alpha = d\,(\tau_1 + \tau_4)/e_0\,\mu\,F\,\tau_4$. Durch graphische Differentiation dieser Integralgleichung erhält man die energetische Verteilung $N_t(E)$ der tiefen Traps (Kap. 3.4).

Wie in Kapitel 3.4 gezeigt wird, lässt sich $\tau_4/(\tau_1 + \tau_4)$ aus experimentellen Daten bestimmen.

3.4 *Vergleich der Messungen mit der Theorie*

Der Aktivierungsstrom Δj_e wurde im Falle *exponentieller Traps* für verschiedene Werte von E_f und T als Funktion von E_0 gemessen (Fig. 3 und 4). Die Grössen E_f und T_c sind, unabhängig von optischen Messungen, aus der Aktivierungsenergie [18], bzw. aus der Strom-Spannungskennlinie (5), bestimmt worden. Die Messgenauigkeit von E_f liegt bei 1%, jene von T_c bei 10%.

Um den Einfluss der Quasifermienergie E_f und der Temperatur T_c auf den Verlauf des Aktivierungsstromes $\Delta j_e(E_0)$ abzuschätzen, wurde Gleichung (13) in Abhängigkeit dieser Grössen für $T = 308\,°\mathrm{K}$ auf einer IBM 1620 berechnet. In Figur 8 sind einige der berechneten Kurven dargestellt. Damit der Verlauf dieser Kurven besser miteinander verglichen werden kann, wurde $\varkappa_1$ in der Darstellung von Figur 8 für jede



Figur 8

Bei konstanter Temperatur $T = 35\,°\mathrm{C}$ und verschiedenen Parameterpaaren (E_f, T_c) nach Gleichung (14) berechnete Stromverläufe im Bereich 2.

Kurve so gewählt, dass der Grenzwert Δj_1 (Gleichung 2) für jedes Parameterpaar (E_f, T_c) gleich gross bleibt. Der Figur 8 entnimmt man, dass eine Änderung der Quasifermienergie E_f um 5% (für $T_c = 600\,°K$) eine Verschiebung des Stromverlaufes nach höheren Energien E_0 um denselben Betrag zur Folge hat. Änderungen des Parameters T_c (für $E_f = 0{,}95$ eV) verändern die Steilheit des Stromanstieges am Anfang und Ende des Bereiches 2 (Fig. 8). Da $H(E)$ innerhalb $k\,T$ in erster Näherung konstant ist, hängt $\Delta j_e(E_0)$ in Gleichung (13) nur schwach von der Temperatur T ab.

Zum Vergleich von Gleichung (13) mit dem Experiment wird unter den für verschiedene Parameter (E_f, T_c) berechneten Kurven, diejenige ausgesucht, die am besten mit einem experimentell bestimmten Stromverlauf übereinstimmt. Dabei wird die Konstante $\varkappa_1$ in (13) so gewählt, dass der Grenzwert Δj_1 der angepassten Kurve gleich dem gemessenen Grenzwert ist. Diese Anpassung liefert die Werte $(\varkappa_1)_A$ und $(E_f, T_c)_A$, die mit den experimentell bestimmten Parametern $(\varkappa_1)_M$, $(E_f, T_c)_M$ verglichen werden.

Zur Anpassung (gestrichelte Kurve) verwendeten wir den für $E_f = 0{,}93$ eV gemessenen Stromverlauf in Figur 4. Wir erhalten folgende Werte für die Parameter (Tab. 1): $(\varkappa_1)_A = 5{,}8 \cdot 10^{15}$ A/Ws und $(T_c, E_f)_A = (660\,°K;\ 0{,}930$ eV). Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen sie mit den gemessenen Grössen: $(\varkappa_1)_M = 8{,}1 \cdot 10^{15}$ A/Ws und $(E_f, T_c)_M = (680\,°K;\ 0{,}93$ eV) überein. $(\varkappa_1)_M$ wurde mittels der experimentell bestimmten Werte von $H_0 = 3 \cdot 10^{16}\ cm^{-3}$, $\vartheta = 1{,}1 \cdot 10^{-16}$ A cm³ und $\tau_4/\tau_3 = 2{,}3 \cdot 10^{-5}$ (Kap. 3.3) berechnet.

Passt man mit denselben Konstanten $(\varkappa_1)_A$ und $(T_c)_A$, jedoch mit der Quasifermienergie E_f als Parameter, die Stromverläufe (13) an die für $E_f = 0{,}95$ eV und $E_f = 0{,}99$ eV gemessenen Kurven in Fig. 4 an, so benötigt man dazu für E_f die Werte 0,955 eV bzw. 0,980 eV (Tab. 1). Auch sie stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den Messwerten überein. Also wird sowohl der Verlauf des Aktivierungsstromes als Funktion der Lichtenergie E_0 wie auch seine Abhängigkeit von der Quasifermienergie E_f durch Gleichung (13) richtig wiedergegeben.

Tabelle 1

	Messung	Anpassung
T_c	680 °K	660 °K
E_f	0,93 eV	0,930 eV
E_f	0,95 eV	0,955 eV
E_f	0,99 eV	0,980 eV
$\varkappa_1$	$8{,}1 \cdot 10^{15}$ A/Ws	$5{,}8 \cdot 10^{15}$ A/Ws

Es soll nun in qualitativer Weise kurz die *Temperaturabhängigkeit* des Stromes $\Delta j_e(E_0, T)$ in Figur 3 diskutiert werden. Wenn wir annehmen, dass die Konzentration der freien Löcher bei kleiner Lichtintensität durch eine Boltzmannverteilung beschrieben werden kann, so gilt

$$(p_0 + \Delta p_e) = N_0 \exp(-E_{f0}/k\,T)\,. \tag{20}$$

E_{f0} bedeutet die Aktivierungsenergie im bestrahlten Kristall, die experimentell aus der Temperaturabhängigkeit des Stromes bestimmt wurde. Die Konzentration Δp_e der optisch aus exponentiellen Traps aktivierten Löcher, ist für $E_0 \gg E_f$ wesentlich grösser als die Konzentration p_0 der freien Löcher im unbestrahlten Kristall. Wegen $p_0 \ll \Delta p_e$ folgt aus (20)

$$\Delta p_e \simeq N_0 \exp(-E_{f0}/k\,T) \propto \Delta j_e . \tag{21}$$

E_{f0} ist eine Funktion der Lichtintensität und der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes (Kap. 4).

Wählt man nun für den Aktivierungsstrom den Ansatz

$$\Delta j_e(E_0, T) \propto \exp(-E_{f0}/k\,T) \int_0^{E_0} \frac{\exp(-E/k\,T_c)\,dE}{1+1/2\exp(E_f-E)/k\,T}, \tag{22}$$

so wird die Temperaturabhängigkeit von Δj_e (Fig. 3) durch Gleichung (22) dann richtig wiedergegeben, wenn in (22) für $(E_{f0})_A = 0{,}545$ eV, $(E_f)_A = 0{,}98$ eV und $(T_c)_A = 660\,^\circ$K eingesetzt wird (gestrichelte Kurven in Fig. 3). E_{f0} ist innerhalb der Fehlergrenzen gleich der bei $E_1 = 1{,}05$ eV gemessenen Aktivierungsenergie. Die experimentell bestimmten Werte $(E_f)_M = 0{,}99$ eV und $(T_c)_M = 680\,^\circ$K stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den für die Anpassung von Gleichung (22) an die gemessenen Kurven in Figur 3 notwendigen Parameten überein.

Welche physikalische Bedeutung der Energie E_{f0} in der von uns angenommenen Gleichung (22) zukommt, können wir nicht eindeutig angeben (siehe Diskussion in Kap. 4).

Abschliessend kann gesagt werden, dass aus dem unseren Rechnungen zugrunde gelegten Modell der Strom $\Delta j_e(E_0)$ im Bereich 1 und 2 (Fig. 2) auf die optische Aktivierung exponentieller Traps zurückgeführt werden kann.

Es soll nun mit Gleichung (19) die Dichte der *tiefen Traps* als Funktion ihres Energieabstandes vom Valenzband berechnet werden. Dazu bestimmen wir die Konstante α in (19), bzw. das Verhältnis $\Delta p_t/p_{t0} = \tau_4/(\tau_1 + \tau_4)$ in Gleichung (16).

Aus dem Aktivierungsstrom $\Delta j_2 = \Delta j_t(E_{max}, U_{TFL})$ kann $\Delta p_t/p_{t0}$ für $E_0 \geqslant E_{max}$, $U = U_{TFL}$ berechnet werden. $E_{max} = 1{,}6$ eV ist die höchste Energie bei der tiefe Traps liegen. Analog zu Gleichung (9) gilt

$$\Delta p_t \cdot \Delta j_2/\vartheta .$$

Mit den experimentell bestimmten Werten $\Delta j_2 = 1{,}2 \cdot 10^{-11}$ A und $U_{TFL} = 700$ V folgt $\Delta p_t = 10^5\ \mathrm{cm}^{-3}$.

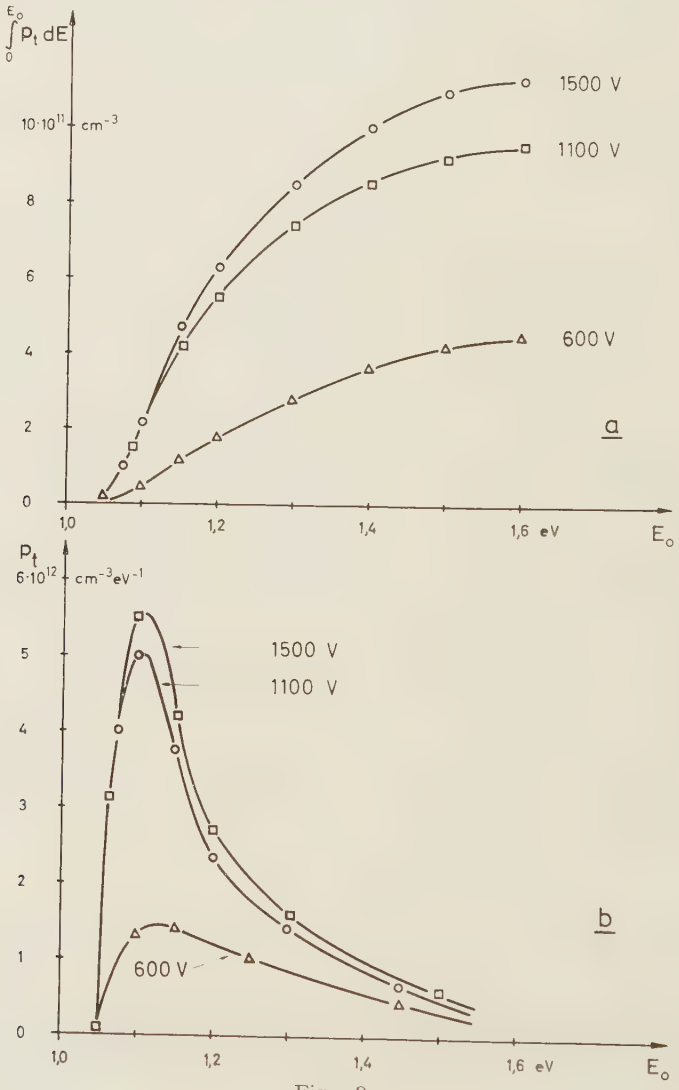
Bei $U = U_{TFL}$ und $E_0 = E_{max}$ ist die gesamte Raumladungsdichte Q im Kristall näherungsweise gleich der totalen Dichte N_{t0} der tiefen Traps multipliziert mit der Elementarladung e_0:

$$Q \simeq e_0\,p_{t0} - e_0 \int_0^{E_{max}} N_t(E)\,dE - e_0\,N_{t0} . \tag{23}$$

Wird eine homogene Raumladungsverteilung angenommen, so kann die Kristallprobe als Plattenkondensator mit der Kapazität $C = 2\,\varepsilon\,\varepsilon_0\,F/d$ behandelt werden [19, 20]:

$$p_{t\,0} \cong \frac{Q}{e_0} = \frac{2\,\varepsilon\,\varepsilon_0\,U_{TFL}}{d^2 e_0} = 4 \cdot 10^{11}\ \mathrm{cm}^{-3}, \qquad \varepsilon_0 = 2{,}3\,.$$

Diese Abschätzung ist erlaubt, denn die Besetzung der exponentiellen Traps und jene des Valenzbandes ist zum Zeitpunkt der Messung wesentlich kleiner als die Besetzung



Figur 9

(a) Verteilungsfunktion $\int p_t(E)\,dE$ der Löcher in den tiefen Traps. (b) Aus Figur 9a durch graphische Differentiation erhaltene Verteilungsfunktion $p_t(E)$. Die für 600 V bestimmten Kurven zeigen wie die tiefen Traps unterhalb der Traps-Filled-Limit $U_{TFL} = 700$ V aufgefüllt werden.

der tiefen Traps (siehe Kap. 3.3: $\bar{p}_0 \simeq 10^9$ cm^{-3}, $p \simeq 10^5$ cm^{-3}). Mit Gleichung (16) und den berechneten Werten für Δp_t und p_{t0} folgt

$$\frac{\Delta p_t}{p_{t0}} = \frac{\tau_4}{\tau_1 + \tau_4} = 2{,}3 \cdot 10^{-7}, \tag{24}$$

d.h. $\tau_4 \ll \tau_1$. Für die Konstante α in Gleichung (19) erhalten wir somit $\alpha = 2{,}4 \cdot 10^{25}$ V/A cm^3.

Zusammen mit $\tau_4/\tau_3 \simeq 10^{-5}$ aus Gleichung (12) und $\tau_4/\tau_1 \simeq 10^{-7}$ aus Gleichung (24), folgt $\tau_1/\tau_3 \simeq 10^2$. Da $\tau_1^{-1} = I \cdot s_t$ und $\tau_3^{-1} = I \cdot s_e$, ist somit der Einfangsquerschnitt s_t der tiefen Traps für Photonen etwa 10^2mal kleiner als jener der exponentiellen Traps.

In Figur 9a ist der nach Gleichung (19) berechnete Verlauf der Besetzungsdichte der tiefen Traps als Funktion von E_0 für drei verschiedene Probenspannungen dargestellt. Die Aktivierungsströme $\Delta j_t(E_0)$ wurden den Messungen in Figur 5 entnommen. Die für die Spannungen 1100 V und 1500 V bestimmten Kurven in Figur 9a weichen im ganzen Energiebereich, in dem $\Delta j_t(E_0)$ gemessen werden konnte, weniger als 15% voneinander ab. Da unsere Strommessungen auf $\pm$ 10% genau reproduzierbar sind (Kap. 2.5), liegen die Abweichungen innerhalb der Messgenauigkeit. Die Werte der Funktion $\int_0^{E_0} p_t(E)\, dE$ bei 600 V $< U_{TFL} = 700$ V, sind in Figur 9a für alle Energien mindestens um einen Faktor 2 niedriger als entsprechende Werte der beiden andenr Kurven.

Durch graphische Differentiation der Funktionen in Figur 9a nach der Energie erhalten wir den in Figur 9b dargestellten Verlauf der Besetzungsdichte $p_t(E_0)$ der tiefen Traps. Auch in dieser Darstellung sind die Funktionswerte der bei 600 V $< U_{TFL}$ bestimmten Kurve wesentlich niedriger als jene der Kurven bei 1100 V und 1500 V.

Da für $U \geqslant U_{TFL}$ die Dichte $N_t(E)$ der tiefen Traps gleich der Dichte $p_t(E)$ der Löcher in diesen Traps ist, gilt oberhalb der Traps-Filled-Limit die in Gleichung (19) verwendete Annahme $\int p_t(E)\, dE = \int N_t(E)\, dE$. Für $U \geqslant U_{TFL}$ erwartet man deshalb einen spannungsunabhängigen Verlauf der Funktionen $p_t(E)$ und $\int p_t(E)\, dE$. Wie die in Figur 9a und Figur 9b dargestellten Kurven zeigen, ist dies innerhalb der Messgenauigkeit der Fall. Die bei 1100 V und 1500 V $> U_{TFL} = 700$ V bestimmten Verteilungsfunktionen (Fig. 9) geben somit den Verlauf der Dichte der tiefen Traps wieder. Aus dem bei 600 V gemessenen Kurvenverlauf sieht man, wie die tiefen Traps unterhalb der Traps-Filled-Limit aufgefüllt werden.

Der beobachtete schwache *zeitliche Stromabfall* (3) in Figur 6a wird dem Übergang von Löchern aus dem Valenzband in die tiefen Traps zugeschrieben. Falls diese Annahme richtig ist, muss τ^{-1} von der Konzentration der unbesetzten tiefen Traps und somit von der Energie E_0 abhängen:

$$\tau^{-1}(E_0) \propto v\, \sigma_t\, (N_0 - p_t) - v\, \sigma_t\, \Delta p_t(E_0)\,.$$

Aus den Messungen in Figur 6b geht hervor, dass dies tatsächlich der Fall ist.

4. Diskussion

Mit dem von uns verwendeten Trap-Modell, bestehend aus zwei Trap-Sorten, die beide eine energetische Verteilung aufweisen, kann unterhalb 1,6 eV die gemessene Energieabhängigkeit des optisch erzeugten Löcherstromes in Anthrazen erklärt werden. Dieses Modell ist vereinbar mit früheren Dunkelstrommessungen [10, 19, 20].

Für Energien kleiner als 1,1 eV wird der Aktivierungsstrom auf das Entleeren exponentieller Traps zurückgeführt. Der gemessene Stromverlauf stimmt mit dem berechneten Verlauf überein, wobei für die Rechnung die aus unabhängigen Dunkelstrommessungen bestimmte Dichteverteilung der exponentiellen Traps verwendet wird.

Im Intervall 1,1 eV $\leqslant E_0 \leqslant$ 1,6 eV kann der Strom nicht auf die optische Aktivierung exponentieller, wohl aber auf jene tiefer Traps zurückgeführt werden. Mit der gemessenen Energieabhängigkeit dieses Stromes konnte die Verteilungsfunktion der tiefen Traps, deren Energieabstand vom Valenzband kleiner als 1,6 eV ist, bestimmt werden.

Es ist denkbar, dass sich oberhalb 1,6 eV weitere tiefe Traps in der verbotenen Zone befinden, die durch unsere Experimente nicht erfasst werden. Messungen der Übergangswahrscheinlichkeit $\tau^{-1}(E_0) \propto v\, \sigma_t\, \Delta p_t$ von freien Löchern in bezug auf tiefe Traps haben jedoch gezeigt, dass $\tau\ (E_0 > 1{,}5\ \text{eV}) \simeq$ konstant ist (Fig. 6b). Wir vermuten deshalb, dass sich der grösste Teil der wirksamen tiefen Traps im Energiebereich von 1,1 eV bis 1,5 eV befindet (Fig. 9b).

Wie in Kapitel 3.4. erwähnt, nimmt die bei beleuchtetem Kristall gemessene Aktivierungsenergie E_{f0} in den Bereichen 2 und 3 mit wachsender Lichtenergie E_0 ab. Unterhalb 0,8 eV (Bereich 1) ist E_{f0} unabhängig von E_0 und stimmt mit der Quasifermienergie E_f im unbeleuchteten Kristall überein. Messungen von E_{f0} ($E_0 - 1{,}0$ eV) als Funktion der Lichtintensität $L \leqslant 0{,}1$ mW/cm² haben gezeigt, dass $E_{f0}(L)$ mit zunehmender Lichtintensität linear abnimmt. Ob es sich bei der gemessenen Aktivierungsenergie E_{f0} um die Quasifermienergie im bestrahlten Kristall handelt, können wir nicht entscheiden. Einerseits deutet die gemessene exponentielle Temperaturabhängigkeit des Stromes darauf hin, dass die Löcher in den exponentiellen Traps auch im beleuchteten Kristall eine Fermiverteilung mit der Quasifermienergie E_{f0} besitzen. Andererseits nimmt die experimentell aus $j \propto \exp(-E_{f0}/k\,T)$ bestimmte Aktivierungsenergie E_{f0} mit wachsender Lichtenergie ($E_0 > 0{,}8$ eV; Bereich 2 und 3) viel stärker ab, als aus dem Anwachsen des Stromes erwartet wird.

Um den Einfluss von Fremdmolekülen auf die energetische Verteilung der exponentiellen Traps zu testen, haben wir die charakteristische Konstante T_c an verschiedenen Proben gemessen ($1:10^{-3} >$ Dotierung $> 1:10^{-6}$). Es wurden mit Tetrazen und Phenantren dotierte Anthrazenkristalle sowie Anthrazenkristalle verschiedener Reinheitsgrade und solche aus deuteriertem Anthrazen verwendet. Die Messungen haben ergeben, dass T_c unabhängig von der Reinheit und der Dotierung der Kristalle ist. Mit wachsender Zahl von Kristalldefekten nimmt T_c ab. Dieses Verhalten lässt vermuten, dass die exponentiellen Traps nicht durch chemische Verunreinigungen, sondern durch Kristalldefekte verursacht werden. Das Fehlen einer Traps-Filled-Limit unterhalb 2000 V, das wir bei stark mit Tetrazen dotierten Anthrazenkristallen

beobachtet haben (Dotierung $1:10^{-3}$), deutet darauf hin, dass die Dichte der tiefen Traps durch die Dotierung mit geeigneten organischen Substanzen erhöht werden kann.

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Baldinger, sowie Herrn PD Dr. W. Czaja und Frau PD Dr. I. Zschokke danke ich für ihre stete Hilfsbereitschaft, die zahlreichen Diskussionen und vielen Ratschläge. Ebenso gebührt mein Dank den Herren Dr. J. Adolph (NRC Ottawa) und Dr. Ch. Jungen. Der Schweizerische Nationalfonds hat durch seine finanzielle Unterstützung diese Arbeit ermöglicht.

Literaturverzeichnis

[1] A. Rose, Phys. Rev. *97*, 1538 (1955).
[2] M. A. Lampert, Rep. Prog. Phys. *27*, 329 (1964).
[3] F. Stöckmann, *Halbleiterprobleme* (Ed. W. Schottky, Vieweg 1961).
[4] F. Gutmann, L. Lyons, *Organic Semiconductors 653* (Ed. J. Wiley 1967).
[5] M. Sano, M. Pope, H. Kallmann, J. chem. Phys. *43*, 2920 (1965).
[6] W. Helfrich, W. G. Schneider, Phys. Rev. Lett. *14*, 229 (1965).
[7] W. Helfrich, W. G. Schneider, J. chem. Phys. *44*, 2902 (1966).
[8] W. Helfrich, F. R. Lipsett, J. chem. Phys. *43*, 4368 (1965).
[9] D. F. Williams, W. G. Schneider, J. chem. Phys. *45*, 4756 (1966).
[10] J. Adolph, Helv. phys. Acta *38*, 409 (1965).
[11] I. Gränacher, Solid St. Com. *2*, 365 (1964).
[12] J. Adolph, E. Baldinger, I. Gränacher, Phys. Lett. *6*, 137 (1963).
[13] P. Avakian, E. Abramson, R. G. Kepler, J. C. Carris, J. chem. Phys. *39*, 1127 (1963).
[14] R. S. Knox, *Theorie of Excitons* (Ed. Academic Press 1963).
[15] V. Ern, P. Avakian, R. E. Merrifield, Phys. Rev. *148*, 862 (1966).
[16] K. Iguchi, J. Phys. *24*, 367 (1963).
[17] H. Kokado, W. G. Schneider, J. chem. Phys. *40*, 2937 (1964).
[18] J. Adolph, E. Baldinger, I. Gränacher, M. Schadt, Z. angew. Math. Phys. *17*, 326 (1966).
[19] W. Helfrich, P. Mark, Z. Phys. *171*, 527 (1963).
[20] P. Mark, W. Helfrich, J. appl. Phys. *33*, 205 (1962).
[21] W. Helfrich, Phys. St. Solids *7*, 863 (1964).
[22] R. G. Kepler, Phys. Rev. *119*, 1226 (1960).

Curriculum vitae

Am 16. August 1938 wurde ich, MARTIN SCHADT, Bürger von Buckten BL, als Sohn des Emil Schadt, Mechaniker, und der Ida, geb. Kaufmann in Liestal geboren.

Nach fünf Jahren Primarschule und vier Jahren Realschule absolvierte ich von 1954 bis 1958 in Basel eine Lehre als Elektromonteur.

Nach bestandener Lehrabschlussprüfung trat ich im Herbst 1958 in das Institut Minerva in Basel ein, wo ich mich auf die Maturität vorbereitete. 1960 bestand ich die eidgenössische Maturitätsprüfung in Basel.

Im Wintersemester 1960 immatrikulierte ich mich an der Universität Basel, wo ich nach bestandenem Diplom in Experimentalphysik, im Sommersemester 1965 mit der Dissertation begann und unter der Leitung von Prof. Dr. E. Baldinger ausführte.

Meine Ausbildung an der Universität Basel verdanke ich den Herren Professoren K. Alder, E. Baldinger, E. Baumgartner, W. Becker, M. Eichler, H. Huber, P. Huber, E. Miescher, H. R. Striebel, R. Wagner sowie Herrn PD Dr. W. Czaja und Frau PD Dr. I. Zschokke.